

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25908

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 2/00

識別記号

MDB

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-167758

(22) 出願日 平成5年(1993)7月7日

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 葛西 寿一

東京都世田谷区野毛3丁目19番地4-207

(72) 発明者 金子 保夫

神奈川県川崎市多摩区菅北浦5丁目7番地
5-408

(72) 発明者 中馬 峻

兵庫県相生市山手2丁目268番1号

(72) 発明者 東海 豊

兵庫県龍野市揖保町今市17番3号

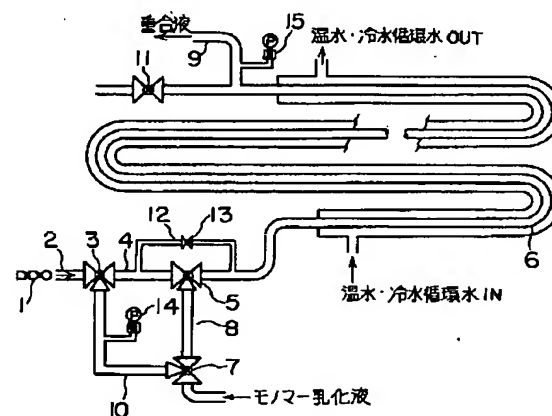
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 連続重合方法および装置

(57) 【要約】

【構成】 管型連続重合装置を使用して重合性単量体を連続的に重合する方法において、管内清掃用栓弾1が、重合管本体6の内壁に接触しつつ重合管内の重合液中を通過しながら、該重合性単量体の重合が行われる連続重合方法。またこの方法を実施する装置は、重合管本体6；本体6と連結している第1重合原料導入用管8；本体6と連結している栓弾導入用管4；管8と管4を連結する第2重合原料導入管10；本体6および管8間を開閉するための弁5；管10および管4間を開閉するための弁3；管8および管10間を開閉するための弁7を備えている。

【効果】 品種切り換え時の重合管の洗浄・掃除の省略化、②品種切り換え時、管内が定常状態になる迄の原料ロスと時間ロスの低減、③重合管内壁のスケールの発生予防が達成される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 管型連続重合装置を使用して重合性単量体を連続的に重合する方法において、管内清掃用栓弾が、重合管内壁に接触しつつ重合管内の重合液の一部または全部の中を通過しながら、該重合性単量体の重合が行われることを特徴とする、連続重合方法。

【請求項2】 管内清掃用栓弾が、重合性単量体を含む重合原料またはその重合液で押されて重合管内を進む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 重合原料を切り換えるときに、管内清掃用栓弾が、新たに使用する重合原料で押され重合管内を進み、切り換える前に使用されていた該重合管内の重合液を押し出す、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 重合原料を切り換える前に、洗浄媒体を用いて重合管内を設定温度に維持する、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 管内清掃用栓弾が、重合管内径より小さい外径を有する球状前頭部と、該球状前頭部と屈曲可能に連結され且つ該重合管の内壁に接触しながらスケールを除去する清掃部とを有するものである、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 管内清掃用栓弾が、

(i) 重合管内径より小なる外径を有する球状前頭部；

(ii) 重合管内径とほぼ同じ外径を有する円筒部、およびその後部に、清掃部として、後方へ末広がりラッパ先端部状のものが接統一体状となっている中央部；

(iii) 前記中央部よりも後部にある、重合管内径とほぼ同じ外径を有する円筒部、およびその後部に、清掃部として後方へ末広がりラッパ先端部状のものが接統一体状となっている最後尾部；

(iv) 球状前頭部より細い外径を有する前頭部・中央部・最後尾部を連結する軸部；を有する弾性材料よりなる一体成形成品である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 重合管本体；該重合管本体と連結している第1重合原料導入用管；該重合管本体と連結している栓弾導入用管；該重合原料導入用管と該栓弾導入用管を連結する第2重合原料導入管；該重合管本体および該第1重合原料導入用管間を開閉するための弁；該第2重合原料導入管および該栓弾導入用管間を開閉するための弁；該第1重合原料導入用管および該第2重合原料導入用管間を開閉するための弁を備えた連続重合用装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は連続重合方法および装置に関するものであり、さらに詳しくは本発明は、管型連続重合装置を使用する連続重合方法において、重合管の洗浄の省略化、重合原料（品種）切り換え時の時間ロスの低減化および管内のスケールの発生防止が可能な連続重合方法および装置に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術および課題】 従来、重合性単量体を重合する方法としては、攪拌機・凝縮器等を有する重合器を使用する回分式重合方法が広く工業的に実施されている。また、管型重合装置を使用する連続重合方法は、本来生産性が比較的大であるにも拘わらず、①品種切り換え時、重合管の洗浄・掃除が困難であること、②品種切り換え時、管内が定常状態になる迄の原材料のロスと時間ロスの発生が不可避であること、および③とくに連続乳化重合のごとく重合中に重合管内壁にスケールが発生する場合、それが蓄積されて運転トラブルを起こすこと等の解決すべき課題が残されている。従って、重合管内に重合物が付着しにくい、溶剤・洗浄剤等により容易に重合管内の洗浄ができる等の重合体の製造の場合に、実用範囲が限定されているのが現状である。

【0003】 本発明は、管型連続重合装置を使用する連続重合方法において、①品種切り換え時の重合管の洗浄・掃除の省略化、②品種切り換え時、管内が定常状態になる迄の原材料のロスと時間ロスの低減化および③とくに連続乳化重合のごとく重合管内壁にスケールが比較的多量発生する場合のスケールの発生予防を実現化することのできる連続重合方法および装置を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、①管型連続重合装置を使用して重合性単量体を連続的に重合する方法において、管内清掃用栓弾が、重合管内壁に接触しつつ重合管内の重合液の一部または全部の中を通過しながら、該重合性単量体の重合が行われることを特徴とする、連続重合方法を提供するものである。

【0005】 また本発明は、②管内清掃用栓弾が、重合性単量体を含む重合原料またはその重合液で押されて重合管内を進む、前記①の方法を提供するものである。

【0006】 さらに本発明は、③重合原料を切り換えるときに、管内清掃用栓弾が、新たに使用する重合原料で押され重合管内を進み、切り換える前に使用されていた該重合管内の重合液を押し出す、前記①または②に記載の方法を提供するものである。

【0007】 さらにまた本発明は、④重合原料を切り換える前に、洗浄媒体を用いて重合管内を設定温度に維持する、前記③に記載の方法を提供するものである。

【0008】 また本発明は、⑤管内清掃用栓弾が、重合管内径より小さい外径を有する球状前頭部と、該球状前頭部と屈曲可能に連結され且つ該重合管の内壁に接触しながらスケールを除去する清掃部とを有するものである、前記①ないし④のいずれかに記載の方法を提供するものである。

【0009】 また本発明は、⑥管内清掃用栓弾が、

(i) 重合管内径より小なる外径を有する球状前頭部；

(ii) 重合管内径とほぼ同じ外径を有する円筒部、およびその後部に、清掃部として、後方へ末広りのラッパ先端部状のものが接続一体状となっている中央部；

(iii) 前記中央部よりも後部にある、重合管内径とほぼ同じ外径を有する円筒部、およびその後部に、清掃部として後方へ末広りのラッパ先端部状のものが接続一体状となっている最後尾部；

(iv) 球状前頭部より細い外径を有する前頭部・中央部・最後尾部を連結する軸部；を有する弾性材料よりなる一体成形成品である、前記⑤に記載の方法を提供するものである。

【0010】さらに本発明は、⑦重合管本体；該重合管本体と連結している第1重合原料導入用管；該重合管本体と連結している栓弾導入用管；該重合原料導入用管と該栓弾導入用管を連結する第2重合原料導入管；該重合管本体および該第1重合原料導入用管間を開閉するための弁；該第2重合原料導入管および該栓弾導入用管間を開閉するための弁；該第1重合原料導入用管および該第2重合原料導入用管間を開閉するための弁を備えた連続重合用装置を提供するものである。

【0011】なお、管内の洗浄および品種切り換え時の相互混合の防止のために、管内の非反応系液体中に、加圧洗浄液、加圧気体または非反応系加圧切り換え液で管内清掃用栓弾を押して、管内清掃用栓弾を内面に接触させつつ通過せしめて使用することは公知である。しかしながら、本発明は、管壁を通して熱交換を行う連続重合管内の“重合液”の一部または全部の中に、管内清掃用栓弾を通過させることにより、管内清掃用栓弾の通過部分における重合管内壁への重合中に発生するスケールの容易な除去または／および蓄積予防を行い、重合管内面の伝熱係数の低下の防止と重合後の重合管の洗浄・掃除の省略化を達成することを一つの特徴とするものである。例えば、重合管の重合域において、管内面に、重合液より発生する重合物が極めて短時間内にスケールとして付着し、遂には管を閉塞してしまうような系において、スケールの付着・蓄積の予防を行い、重合管内面の伝熱係数の低下の防止、重合管の閉塞の防止および重合後の重合管の洗浄・掃除の省略化を達成することを目的として、管内清掃用栓弾を管内面に接触させつつ通過せしめて使用する実施態様は、従来技術とは異なる新規なものである。

【0012】さらに、洗浄液等の媒体にて重合管内を設定温度に維持した後、管内清掃用栓弾を重合性単量体を含む重合原料またはその重合液で押して、重合管内の洗浄液等の媒体を重合管より押し出して、管内を重合原料または重合液に切り換え、短時間に定常状態を作り出すという本発明の好ましい実施態様における技術思想は、従来の連続重合法には見出されておらず、新規なものである。

【0013】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本

発明の管型重合装置につき、乳化重合を例にとって説明するが、本発明が乳化重合に限定されるものではないことは言うまでもない。付加重合性単量体・乳化剤・重合開始剤・水等の重合原料の乳化物またはその予備重合物（以下「乳化液」と略称する）の連続供給装置と加熱および／または冷却機能を持つ重合管〔一般的には、重合管を二重管として、外側へ加熱媒体および／または冷却媒体を通し、内側へ乳化液（重合液）を通す〕よりなる公知の管型連続乳化重合装置に、管内清掃用栓弾の圧送・回収設備および乳化液を管内清掃用栓弾の後背部に圧入する配管を付設すれば、本発明の実施が可能である。なお、重合管および管内清掃用栓弾を通過させる配管の材質は、管内清掃用栓弾の移動の円滑化をはかり、スケールを付着しにくくするために、サニタリー鋼管の使用が望ましい。

【0014】本発明に用いられる管型連続重合装置は重合管が管型であればとくに制限されないが、本発明に好適に用いられる連続重合装置の一例の模式図を図1に示す。図1を参照して本発明を説明するが、本発明が下記の実施態様に限られるものではないことは言うまでもない。

【0015】（管内の洗浄）

(a) 管内清掃用栓弾1を管内清掃用栓弾送入口2より、後背部から加圧空気や加圧窒素ガス等の加圧気体もしくは加圧水等の加圧液体のごとき媒体で押圧し、三方弁3を経て、栓弾導入用管4に導入し、三方弁5の後背部にセットする。

(b) 水のごとき媒体を、三方弁7→第2重合原料導入用管10→三方弁3を経て、重合管本体6の内側へ送入する。また、事前に設定された温度条件になるように、重合管本体（二重管）6の外側に熱媒と冷却水を所定条件で流入する。

（連続重合の開始）

(c) 三方弁7→第2重合原料導入用管10→三方弁3→①の管内清掃用栓弾1→三方弁5を経て、乳化液を重合管本体6の内側へ送入して、管内清掃用栓弾1を重合管本体6の内側の上記(b)の媒体を通過させて、上記(b)の媒体を重合液排出口9より排出させた後、乳化液の通路を三方弁7→第1重合原料導入用管8→三方弁5に切り換え、重合管中で重合を進行させ、重合液排出口9より排出させる。

(d) 上記(c)の媒体中を通過させた管内清掃用栓弾1は、管内清掃用栓弾回収口11より回収し、上記

(a)と同様な操作により、三方弁5の後背部に再セットする（この間のみバイパス12のバルブ13を開き、三方弁5を閉じる）。

(e) 上記(c)の乳化液送入開始の所定時間後、乳化液の通路を三方弁7→第2原料導入用管10→三方弁3→(d)の管内清掃用栓弾1→三方弁5→重合管本体6に変更し、管内清掃用栓弾1を重合液中を通過させ、重

合管本体の内壁のスケールを除去するかスケールの発生を予防する（この時、圧力測定装置14、15の差圧を記録するとよい）。

（f）重合液中を通過させた管内清掃用栓弾1は、管内清掃用栓弾回収口11より回収する。

（g）乳化液の通路を三方弁7→第1重合原料導入用管8→三方弁5に戻す。

（h）管内清掃用栓弾（上記（f）で回収したものか、あるいは別に用意したもの）を（a）に準じて、三方弁5の後背部にセットする（この間のみバイパス12のバルブ13を開く）。 10

（i）以後所定時間毎に、上記（d）～（h）を繰り返す。

【0016】この方法により、重合管内での重合を中断することなく重合管内壁への重合中のスケール付着の予防が可能となる。なお、上例では、管内清掃用栓弾は管内清掃用栓弾1を回収して使用する場合を記したが、予め用意された必要個数の管内清掃用栓弾を順に使用してもよいし、管内清掃用栓弾の連続自動供給装置や連続回収装置を利用できることは言うまでもない。本発明においては、管内清掃用栓弾は、重合液中を所定時間毎に通過させることが好ましい。ここでいう所定時間毎とは、管内清掃用栓弾を重合が終了するまで一定時間毎に重合液中を通過させてもよいし、または一定時間毎ではなく、例えば重合の前半は管内清掃用栓弾を通過させる間隔を長くし、重合の後半は管内清掃用栓弾を通過させる間隔を短くしてもよいことを意味する。

【0017】また、重合終了後は三方弁5の後背部にセットされた管内清掃用栓弾を加圧管内洗浄液（水、アルカリ水溶液等の洗浄剤または溶剤等）で押した後、さらに三方弁5の後背部に管内清掃用栓弾を再セットし、それを加圧空気や加圧窒素ガス等の加圧ガスで押せば、重合管中の洗浄液残液を残らず管外へ排出することが可能である。 30

【0018】さらに、連続して異なる品種に切り換える場合には、品種切り換え時に、切り換え液につき、上記（a）～（c）を実施すれば、装置を停止させることなく、円滑な品種切り換えが可能になる。

【0019】管内清掃用栓弾は、管内を通過する時、管内壁を押圧してそのスケールを摩擦または剥離作用によって除去できる形状と機能を有するものが使用できる。その材質は、一般的にはプロピレンゴム、シリコンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、弗素ゴム等弾性を有する材料が好適である。

【0020】管内清掃用栓弾としては、重合管内径より小さい外径を有する球状前頭部と、該球状前頭部と屈曲可能に連結され且つ該重合管の内壁に接触しながらスケールを除去する清掃部とを有するものを用いることができるが、さらに詳しくは、例えば：

（i）重合管内径より小なる外径を有する球状前頭部； 50

（ii）重合管内径とほぼ同じ外径を有する円筒部の後部に、清掃部として、後方へ末広がりのラッパ先端部状のものが接続一体状となっている中央部；

（iii）前記中央部よりも後部にある、重合管内径とほぼ同じ外径を有する円筒部の後部に、清掃部として後方へ末広がりのラッパ先端部状のものが接続一体状となっている最後尾部；

（iv）球状前頭部より細い外径を有する前頭部・中央部・最後尾部を連結する軸部より構成される弾性材料よりなる一体成形品が本発明の実施に好ましいものである。

【0021】この好適な管内清掃用栓弾の一例の側面図を図2に示す。球状前頭部21が重合管内径より小なる外径を有する球状であることにより、管のカーブ部でも移動に支障を招かず、管内清掃用栓弾の管のカーブ部における移動を円滑にすることができる。管内清掃用栓弾の中央部22が円筒の形状であることにより、その円筒部の管内壁への摩擦力とともに、そのラッパ先端部状部分の最大外径部（管内へセットする前は管内径より大きい）が、管内移動時に、その弾性により管内壁を比較的強く押圧して生じる摩擦力により管内壁のスケールを剥離・除去する機能を果たすことができる。また、管内清掃用栓弾最後尾部23の機能についても、原理的には中央部22と同じであるが、その弾性に加えて、その背面からの加圧媒体の圧力が内側に加わり、それがラッパ先端部状部分に外側（管内壁側）への圧力を付与することから、管内移動時の管内壁への摩擦力が中央部22より大きくなり、その結果管内壁のスケールの剥離機能が強くなっており、中央部22で除去されなかったスケールを除去するとともに、中央部22で除去されたスケールを管内清掃用栓弾の後背部に取り残さないようにすることができる。また、品種切り換え時には、管内清掃用栓弾の中央部22および最後尾部23のラッパ先端部状部分の最大外径部が、管内壁を押圧し、管内清掃用栓弾当該部分と管内壁面との隙間を塞ぎつつ移動するため、管内清掃用栓弾の前面の液と後背面の液が混り合うことを防止できる。管内清掃用栓弾の軸部24は他の部分より細くなっているため、管のカーブ部ではこの部分が容易に曲がり、管内清掃用栓弾全体を管のカーブ部でも比較的円滑に通過させることが可能である。なお、このような一般用管内清掃用栓弾としては、株式会社オリジナルEGの“Push-Kun”が市販され実用化されている。 40

【0022】本発明の主な特徴は、重合管中の重合液中、管内清掃用栓弾を重合管内面に接触させつつ、通過させることを必須要件としているが、その理由は、望ましくは、重合中の管内壁へのスケールが固着する直前に除去するためと、遅れても固着量が蓄積され剥離困難になる前に剥離するためであり、これにより、重合管内面の伝熱係数の低下の防止、重合管の閉塞の防止および重合後の重合管の洗浄・掃除の省略化が達成できる。

【0023】本発明の好ましい実施態様の一つとして

は、洗浄液等の媒体により重合管内を設定温度に維持した後、管内清掃用栓弾を重合管に導入し、重合性単量体を含む重合原料またはその重合液でこれを押し、重合管内の洗浄液等の媒体を重合管より押し出して、管内を重合液に切り換えることがあるが、これは、前述の通り、反応品種切り換え時に、短時間で定常状態を作り出し、所定の品質に達するまでの原料ロスを低減することを目的とするものである。

【0024】前記の説明では、管内清掃用栓弾は重合管の乳化液供給口側より、重合管内へ送入した例であるが、重合中に発生する重合管内壁のスケール付着予防のためのためであれば、管内清掃用栓弾をスケールの付着の予想される重合管の途中から重合液中へ送入してもよい。また、重合管の複数箇所より管内清掃用栓弾を送入することもできる。

【0025】本発明に使用できる重合体を構成する付加重合性単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸およびメタクリル酸ならびにそのメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル等のエステル類；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；アクリルアミド；メタクリルアミド；エチレン；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和酸類およびその酸無水物類；マレイン酸メチル、フマル酸メチル等の不飽和酸のアルキルエステル類；マレイミド酸等の従来公知の各種ビニル、オレフィン、ビニリデンおよびビニレン系単量体等が例示され、これらの単量体の1種または2種以上の混合物が使用できる。

【0026】本発明に使用できる縮合重合性単量体としては、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミノ系単量体とホルムアルデヒド（バラホルムを含む、以下同じ）；フェノール等とホルムアルデヒド；無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸等の有機酸とプロピレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール等の組み合わせが例示されるが、この例に限定されるものではない。

【0027】本発明の連続重合方法は、例えば付加重合法および縮合重合法等に応用できる。付加重合法としては、通常のラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合はいうに及ばず、熱重合法、光重合法、電子線重合法および放射線重合法等にも応用できる。また、乳化重合の場合に最も効果が大であるが、溶液重合、水溶液重合、非水系ディスパーション重合等にも利用可能である。さらに、重合装置および管内清掃用栓弾供給系等を必要な耐圧または耐減圧仕様にすれば、高圧下または減圧下での各種重合法にも使用できる。縮合重合法としても、その

重合方法において通常実施される条件で実施可能である。また、管内を通過させる流体は流動性さえあればよく、気体、液体または気体と液体の混合物、もしくは固体と気体または／および液体の混合物に適用できる。さらに、本発明の連続重合方法は、連続重合で実施容易なフォワードコントロールまたはフィードバックコントロールでの重合に支障を招く要因は少ない。

【0028】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を詳述する。なお、本実施例および比較例で使用した試験用重合管は、図1の重合管（内管）の内径2.3mm、管の長さ6.15m（直管部5m、曲管部1.15m）のものを使用するとともに、管内清掃用栓弾は、株式会社オリジナルE.G製の“Push-Kun”（内径2.3mm用、図2において、球状前頭部2.1の外径が22.2mm、軸部の外径2.4が12.5mm、中央部2.2の外径が22.2mm、最後尾部2.3の外径が22.2mm、ラッパ状先端部の外径が26.2mm、全体の長さが77.2mmのシリコンゴム製）を使用した。

【0029】（実施例1）攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素ガス導入管およびモノマー乳化液・乳化剤水溶液・触媒水溶液の各連続滴下装置を備えた350Lの予備重合器の内部の空気を窒素ガスで置換後、重合器内に42℃の温水120kg、エマルジット9（花王株式会社製乳化剤）1.5kg、ニューレックスペーストH（花王株式会社製乳化剤）1kg、硫酸ソーダ0.03kg、アクリル酸ブチル2.7kgおよびアクリル酸0.28kgを仕込み、窒素ガスの気流下、45rpmで攪拌しつつ、42℃迄昇温し、4.3%過酸化水素水0.57kgと9%アスコルビン酸水溶液0.55kgを添加し、誘導期終了後、15%ニューレックスペーストH水溶液2kgを添加し、これにアクリル酸ブチル87.3kg、アクリル酸11.0kg、ニューレックスペーストH0.4kgと60℃の温水71kgより成るモノマー乳化混合液（滴下速度1L/分）並びに0.6%過酸化水素水15kg（滴下速度0.075L/分）並びに2.6%アスコルビン酸水溶液7.7kg（滴下速度0.0385L/分）をそれぞれ並行して滴下開始し、反応温度53±2℃で乳化重合反応を実施した。モノマー乳化混合液の滴下終了30分後に4.3%過酸化水素水1.1kgを添加し、さらに30分間反応温度53±2℃を保持して重合を完結させた。なお、前記のモノマー乳化混合液の滴下開始時30分後より、重合液を予備重合器に連結された、図1に示すような試験用連続重合装置（外温は気温）へ流速17L/分で送入し、試験用連続重合管を出た重合液は予備重合器に戻し、循環させた。重合液の試験用重合管送入開始10分後より10分間隔で重合管内の重合液中に管内清掃用栓弾を重合液で圧して貫通せしめたところ、重合完結時も管内清掃用栓弾の貫通に支障は認められなかった（重合管を解体し内部を肉眼で観察した結果、スケールは認め

られなかった)。また、重合液の連続重合装置送入開始後より重合管の入口と出口の差圧（圧力測定装置14と15の差）を測定した結果の一部を抜粋すると次の通りで、特に重合の進行とともに、スケールの発生のため管内清掃用栓弾貫通時の差圧は増加する傾向が認められた*

重合管への重合液 の送入開始後時間	重合液標準送 入時の差圧※1
(分)	(kg/cm ²)
0	0.05
10	
30	
32	0.05
180	
182	0.05
240	
242	0.05

*が、管内清掃用栓弾貫通後（重合液標準送入時）は、該栓弾の清掃作用により、重合液への差圧は始終ほとんど不変であった。

【0030】

【表1】

清掃用栓弾 貫通時差圧※2
(kg/cm ²)

0.25	
2.70	
3.95	原料滴下終了時
1.60	反応終了時

注) ※1 管内清掃用栓弾が重合液中を通過していないときの差圧の最高値

※2 管内清掃用栓弾が重合液中を通過しているときの差圧の最高値

【0031】なお、重合完結後、連続重合装置への重合液の送入・循環は中止し、予備重合器中の重合生成物を30℃迄冷却し、28%アンモニア水3.7kgを水7kgで希釈して添加した。この結果、固形分29.9%、粘度270cps（30℃、10rpm）、PH6.1のアクリル系樹脂エマルジョンが得られた。

【0032】（実施例2）モノマー乳化混合液調合槽内において、アクリル酸エチル370重量部、サンモールL-320A（日華化学株式会社製乳化剤）15重量部、ニューレックスペーストH（花王株式会社製乳化剤）2.6重量部、無水第2磷酸ソーダ0.5重量部および水600重量部の混合比よりなるモノマー乳化混合液を調製し、70±1℃に温度調節後、調合槽に連結された、図1に示すような連続重合装置（入口より0.2mの外温は70±1℃に調節、以後は30分後より内温が80±2℃になるように外温を調節）へ12L/分（定速度）で連続送入するとともに、過硫酸アンモンの16%水溶液を0.13L/分で試験用重合管入口へ連続送入した。試験用重合管へのモノマー乳化混合液送入開始後、10分後より7分間隔で重合管内の重合液中に管内清掃用栓弾を重合管入口付近より順に重合液で圧して貫通させたところ、4時間経過しても、管内清掃用栓弾は

円滑に移動し続けた。モノマー乳化混合液調合槽内が空になってから水2.56Lを入れ、この水で管内清掃用栓弾を圧して重合管内の重合液残分を回収した。本試験終了後、試験用重合管を解体し内部を肉眼で観察した結果、スケールは認められなかった。

【0033】（実施例3）実施例2において、管内清掃用栓弾を重合管入口付近より圧入する代わりに、重合管入口より0.2mの位置より圧入して同様な試験を実施した。実施例2と同じ結果がえられた。

【0034】（実施例4）実施例2において、モノマー乳化混合液調合槽内が空になってから、水を入れるかわりに、下記のモノマー乳化混合液を入れ、この液で管内清掃用栓弾を圧し、且つ切り換え後のモノマー乳化混合液中へ下記の重合開始剤を重合管入口より前で下記の添加速度で連続的に添加しつつ、連続重合管内の重合液を排出回収し、同時に連続重合をさせ、以後実施例2に準じて重合を継続実施した。品種切り換え時の重合管内壁の洗浄を省略できたばかりか、品種切り換え時の時間ロスも無く、また切り換え作業時間も殆ど要せずに、切り換え品種の重合を円滑に実施することができた。

【0035】

【表2】

11

12

モノマー乳化混合液配合比（送入速度：12L/分）：

スチレン	460	重量部
サンモール210D（日華化学株式会社製乳化剤）	38	〃
ニューレックスペーストH（花王株式会社製乳化剤）	6	〃
無水第2磷酸ソーダ	0.2	〃
水	450	〃

重合開始剤

過硫酸カリ5%水溶液（0.4L/分）	37.8	重量部
重亜硫酸ソーダ5%水溶液（0.1L/分）	10	〃

【0036】（実施例5）実施例2において、重合管内の重合液を水で排出させた後、重合管内の水温を各部2℃アップした後、実施例4で用いたモノマー乳化混合液で管内清掃用栓弾を押し、且つ切り換え後のモノマー乳化混合液中へ実施例4で用いた重合開始剤を重合管入口より前で実施例4と同様の添加速度で連続的に添加しつつ、重合管内の水を排出し、同時に重合をさせ、以後実施例2に準じて重合を継続実施した。品種切り換え時の重合管内壁の洗浄を省略できたばかりか、品種切り換え時の反応温度変更に対して定常状態になる迄に発生するロスも無く、また切り換え作業時間も殆ど要せずに、切り換え品種の重合を円滑に実施することができた。

【0037】（比較例1）実施例1において、管内清掃用栓弾を循環開始70分後に初めて試験用重合管内の反応液中を貫通させようとしたところ、重合管の入口より約0.6m付近で停止してしまった（重合管内のほとんど全面にスケールが固着していた）。

【0038】（比較例2）実施例2において、管内清掃用栓弾を試験用重合管へのモノマー乳化混合液送入開始後、60分後に初めて試験用重合管内の反応液中を貫通させようとしたところ、重合管の入口より約0.7m付近で停止してしまった（重合管内のほとんど全面にスケールが固着していた）。

【0039】

【発明の効果】前記した実施例および比較例に詳述した通り、重合性単量体を管型連続重合装置で重合して重合体を製造するに際し、管内清掃用栓弾を重合管内の一部または全部の中を重合管内面に接触させつつ通過させることにより、
①とくに連続乳化重合の場合に管内清掃用栓弾の通過部分の重合管内壁への重合中に発生するスケールの容易な*

*除去または／および蓄積予防；

②品種切り換え時に必要な重合管の洗浄・掃除の省力化；が可能となるうえ、重合液の品種切り換え時に、当該管内清掃用栓弾を被切り換え液の最後部より重合管内へ圧入・通過させることにより、

③品種切り換え時の定常状態になる迄に発生するロスの低減化；

④品種切り換え時の切り換え作業時間の短縮；が可能となった。

【図面の簡単な説明】

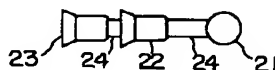
【図1】本発明に使用され得る管型連続重合装置の模式図である。

【図2】本発明に使用され得る管内清掃用栓弾の側面図である。

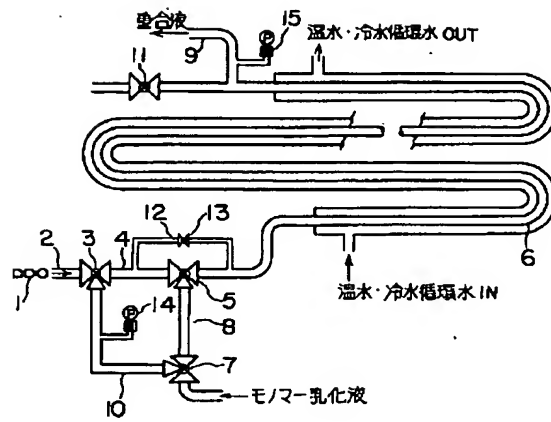
【符号の説明】

- 1 管内清掃用栓弾
- 2 管内清掃用栓弾送入口
- 3, 5, 7 三方弁
- 4 栓弾導入用管
- 6 重合管本体
- 8 第1原料導入用管
- 9 重合液排出口
- 10 第2原料導入用管
- 11 管内清掃用栓弾回収口
- 12 バイパス
- 13 バイパスバルブ
- 14, 15 圧力計
- 21 管内清掃用栓弾前頭部
- 22 管内清掃用栓弾中央部
- 23 管内清掃用栓弾最後尾部
- 24 管内清掃用栓弾軸部

【図2】



【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.